総説 REVIEW

Si テクノロジーと電子材料[†]

川 端 昭*

Si Technology and Electronic Materials

by

Akira KAWABATA*

1 ま え が き

Si テクノロジーとは Si 材料の高純度化、単結晶育成技術、材料評価技術、高密度・高集積化を含めた各種プロセス技術など、Si にまつわる諸技術を総称して指すこととする。Si を用いたダイオード、トランジスタや集積回路がエレクトロニクスの分野に与えたインパクトはご承知の通りであるが、Si テクノロジーには半導体材料の分野のみならず、他の分野の材料研究開発に対しても、参考となる指針が多く含まれている。そこで、Si を中心とした諸技術が、直接あるいは間接的に影響を及ぼしたと思われる事象について、具体的な例をいくつか挙げて紹介してみたい。これには筆者の独断と偏見が多く含まれているとは思いますが、要は、研究者や技術者は、たとえ他分野の先端技術と称せられるものであっても、常に目を向けて参考となるべきものを吸収しようとする意欲を持つ必要があるということを述べたい。

2 電子材料としての Si の歴史¹⁾

地殻中において、最も豊富な元素は酸素（原子百分率で55.1%）である。つぎに Si で、原子百分率にして16.3%（重量百分率にして25.7%）で、地殻の約半分は SiO₂、残りの半分近くが H₂O とされている。SiO₂ は各種の塩基と結合してケイ酸塩の形で造岩物質として地殻に存在する。アルカリ、アルカリ土金属や鉛などの酸化物を含む SiO₂ のケイ酸塩は比較的低温で溶けてガラスになる。したがって、SiO₂ のケイ酸塩は粘土、セラミックス、ガラス、さらには水晶（SiO₂ 単結晶）として古くから人間の生活に利用されてきた。しかし、Si そのものは極めて活性な元素であるため、単独の形ではほとんど存在しなかった。1823年頃、始めてケイ酸塩類を金属カリウムと共に加熱して還元することにより、非晶質 Si の得られることがわかり、1854年には結晶質 Si が得られたと報告されている。

19世紀後半になって、電磁気学の理論の発展と共に

実験が進み、モールの電信機、ベルの電話機、ヘルツの電磁波の実験などが報告された。一方、電気材料の研究分野では、絶縁材料と金属などの導電材料や磁性材料が中心であったが、各種の硫化物、Se, Cu₂O などの半導体材料に光伝導現象、光起電力効果、整流作用などが見出されていた。鉱石検波器は方鉛鉱（PbS）、黄鉄鉱（FeS₂）、黄銅鉱（CuFeS₂）などに金属針を立てるとあらわされる整流作用を利用したもので、無線通信に応用されようとしていた。しかし、1904年に真空管が発明され、半導体の整流作用を利用した検波器の影は薄くなった。

1925年頃から量子力学の完成と共に物性物理の理論的基礎が築かれ、1930年頃から半導体に関する理論が急速に発展し、いわゆる整理由論がつぎつぎと提案された。一方、無線通信の技術も進み、通信容量の大きい超短波や極超短波の利用が指向され、その検波器として限界のある真空管よりも性能の優れたものを半導体の整流作用に求める気運が高まり、Ge や Si が注目されるようになった。これまでの鉱石検波器の研究は、たとえば天然鉱石の表面に針を立てて整流性をしらべ、針に圧力を加えたり、針を立てる場所をいろいろと変えて検波器が作製できると報告されている。米国のベル研究所では半導体材料の研究が基本であるとして、1935年に Si の精製について組織的な研究を始めた。

Si 検波器がマイクロ波に利用されるようになったのは1939年頃で、工業化の段階に入り、Du Pont 社で高純度 Si の研究を始め、1942年に99.9%以上の Si が製造されるようになった。その後不純物のドーピングが試みられ、たとえば、微量のホウ素（0.001%）を入れると、Si 検波器の特性が非常に改善されることなどが見出された。他方、Siemens 社では1941年に Ge 整流器の商品化がなされ、Si や Ge に第Ⅴ族や第Ⅲ族の元素を不純物としてドーピングすると、いわゆる n 型や p 型の半導体を得られることが明らかにされ

[†] 原稿受理 昭和60年10月16日 Received Oct. 16, 1985

* 正 会 員 京都大学工学部 京都市左京区吉田本町, Faculty of Engineering, Kyoto University, Yoshida-hommachi, Sakyo-ku, Kyoto

ていた。

Si や Ge の検波器に関する研究が進むにつれて、理論と実験の不一致が明らかになってきた。これは結晶表面がバルクとは異なった性質を示し、表面準位を仮定せざるを得ないことが指摘されたため、この表面準位に関する詳細な研究がトランジスタの発明を生むことになった。1949年 pn 接合の理論が発表され、接合型トランジスタの可能性が理論的に予言された。これらの実験的裏付けは単結晶育成の容易な Ge によって行われ、1952年には日本においても Ge ダイオードやトランジスタの生産が始まり、1955年にはトランジスタラジオが発売された。

Si は Ge に比べてエネルギー幅が大きく、電子材料として魅力的であったが、融点が高く、しかも化学的に活性であるため精製が困難とされ、1950年頃にはまだ夢の材料とされていた。その後、1954年頃 Si の多結晶棒を垂直に立ててつばなどの容器を使用せず、その一部分を高周波加熱で溶融する浮遊帯精製法が発明され、偏析を利用した精製技術が生まれて Si 時代を迎えるに至った。さらに、この浮遊帯精製法を用いた Si 単結晶育成法 (FZ 法) と平行して高純度石英をつばを用いた引上法 (CZ 法) が完成され、1958年には Si 単結晶育成技術とその評価技術の基礎が確立されたといつてよい。

1959年には集積回路の概念が提案され、Si 表面を酸化させてできる SiO_2 膜が選択拡散のマスクとして利用する技術や、表面の保護皮膜として利用する技術が生み出され、安定性や信頼性が格段に向上し、1960年には IC 時代に突入した。しかし、日本では1963年頃に Ge から Si トランジスタに転換し、IC の生産は1967年頃から開始された。

3 Si 単 結 晶

3・1 高純度の必要性

ダイオードやトランジスタ作用は pn 接合が重要な役割を演ずる。pn 接合の電気的性質は p と n 領域中の正孔や電子のキャリア数、すなわち、不純物濃度によって支配され、これらを制御して各種デバイスが設計され、製作される。しかし、純粋な Si 単結晶（真性半導体という）においても、室温の下では熱エネルギーによって共有結合にあずかる電子が束縛を離れ、自由電子と正孔を作る。その模様を模型的に図1に示す。図2は電子のエネルギー単位を示したもので、電子が充填している価電子帯の電子（結合にあずかっている）が、熱エネルギーによってエネルギー幅 E_g （結合を破るためのエネルギーで禁制帯幅ともいう）だけ高い導電帯に飛び上り、あとに正孔が発生する確率はフェルミ統計に従う。Si の場合、 $T=300\text{ K}$ で自由電子と正孔の数は、約 $7 \times 10^{16}/\text{m}^3$ と計算される。一方、単位体積

図1 真性半導体中の電子と正孔

図2 真性半導体のエネルギー準位図

中に含まれる Si 原子数は、約 $5 \times 10^{28}/\text{m}^3$ であるから 12 桁以上純度を高めてもあまり意味がないことになる。また、真性半導体のもつ性質を利用する場合を除き、目的や用途によっては必ずしもこの純度が要求されるものでもない。図3はドーブした不純物がすべてドナーあるいはアクセプタとして働いた場合の Si の電気抵抗率と不純物濃度との関係を示したもので、電気抵抗率の測定から不純物濃度を推定する際に良く用いられる。

図3 Si の抵抗率の不純物密度依存性

3・2 多結晶 Si の製法²⁾

前述したように、1960年代に入ると日本においても Si 工業への意欲が盛んになった。当時、Si の精製はハロゲン化 (SiCl_4 , SiHCl_3 , SiI_4 , etc.) あるいは水素化 (SiH_4) し、水素還元または熱還元する方法で 99.999% 程度の Si を得、さらに偏析を利用した物理精製法により、単結晶原料の高純度多結晶 Si を得ていた。そして、それらはすべて外国で開発された技術を導入して製造された。その後、水素ガスなどの各種ガス純度の向上と精製技術の進展により、偏析を利用する工程が省略できるようになった。現在採用されている代表的な多結晶の作製法を紹介しよう。

多結晶 Si の原料は、純度の高いケイ石 (SiO_2) を高温で炭素と還元反応させ、Si を融液の形で分離したもので、金属級 Si と呼ばれている。純度は98%程度で、需用の大部分は製鉄の脱酸素剤やアルミのケイ素合金あるいはケイ素樹脂の原料に用いられている。さて、図4に示したように、微粉化した Si を流動反応槽に導き、300℃程度の温度で乾燥塩酸ガスを通し、

図4 多結晶 Si の製造装置

SiHCl_3 を作る。現在では、純度と経済性に優れた Si HCl_3 の水素還元法に統一されつつあるという。Si HCl_3 は融点 -127°C 、沸点 31.8°C の液体で、空気に触れると湿気と激しく反応して発煙する。Si HCl_3 の状態で精留をくりかえして純度を高め、炭素を除いては電気的に活性な不純物含有量を 0.1 ppb 以下にして半導体級と称している。つぎに水素と共に加熱し、熱分解と水素還元により Si 単体とする。反応炉に Si の棒（たとえば、約 1 cm 角、長さ 2 m）を通電加熱で $950 \sim 1100^\circ\text{C}$ にし、 H_2 と Si HCl_3 をモル比で 6～10 の混合ガスを流すと、Si 芯棒に密な Si 多結晶が CVD (chemical vapour deposition) で析出する。P や B をドーブした Si 芯棒を使用すると、フロートゾーン (FZ) 用のいわゆる n や p 形のドーブドポリクリスタルが得られる。図5に各工程で消費される電力の一例を示したが、今後の課題の一つとして、このエネルギー消費を減らす製法の開発であるとされている。

図5 半導体級多結晶製造に必要な四つの基本工程と単結晶工程（消費エネルギーの一例）

3.3 単結晶 Si の製法

FZ (浮融帯) 法と CZ (引上) 法とがあり、これらの装置の概略を図6と図7に示す。FZ 法は上軸に多

図6 FZ 法 Si 単結晶製造装置概略図

図7 Si 単結晶 CZ 装置概略図

結晶を、下軸に種結晶を保持し、その接触部を高周波コイルで加熱熔融する。その後、種結晶を回転させながら上下軸を下降させて単結晶を成長させる。他物質との接触がないので、高純度で高抵抗率の結晶が育成できる。結晶方位の定まった種結晶を、上部の多結晶の先端にできた融体に接して融帯を作るが、このとき、例えば直径 3 mm 前後で長さ 30 mm 以上のしぼりにすると、転位は結晶の表面にでて無転位となる。胴体部の成長速度は $2 \sim 4 \text{ mm/min}$ に制御される。FZ 法は CZ 法と比べて、結晶棒全体が一定の電気抵抗率になること、高速成長による高い生産性、酸素を含まない完全性、さらには炉内構造が簡単で自動化しやすいなどの利点があり、6 インチ径の結晶も可能となりつつあるという。

CZ 法は石英るつぼに多結晶 Si と溶融して種結晶

を浸し、結晶 (10~30 rpm) とするつぼ (3~10 rpm) を回転させながら結晶を成長 (~1 mm/min) させる方法で、多くの LSI 基板に用いられている。炉体の中心部は石英をつぼを除いて黒鉛で構成されている。すなわち、黒鉛は石英をつぼが高温で変形するのを防止するためのつぼ、抵抗加熱ヒータや熱遮へいに用いられている。黒鉛は不活性ガス中で熱的に安定で、高純度かつ加工が容易である特長がある。結晶が成長しても融液面が下降しないよう一定に保つ上昇機構を用意し、融液付近の温度分布を変化させないように工夫されている。直径制御は重量法や光学的測定法などにより成長速度と融液温度を制御して行われている。成長の手順は、FZ 法と同様に種結晶を融液に浸してから種しぼり (2~3 mmφ, 長さ 10 mm 以上) を行って、無転位結晶を引き上げる。CZ 法は自然凝固の一形態であるので、成長方向に偏析に基因する不純物分布を生ずる。図 8 はその一例を示す。FZ 法と異なり、とくに n 型不純物の場合には偏析係数が小さいので、要求の範囲を満足する単結晶収率は低く、改善の方法もいくつかの提案がある。

図8 代表的な添加不純物の成長方向の抵抗率分布 (P と B の場合、8~12Ω・cm の範囲内の結晶の長さを示す。結晶頭部や側面の研削により、それぞれ最大40%と60%の収率になる。)

CZ 法は FZ 法と比較して容易であるとみなされて普及し、多くの改善が重ねられてきた。成長中に結晶の乱れがあっても、再熔融して成長できる点が FZ 法と異なる。一方、装置は複雑で、石英をつぼからの酸素 (10^{23} ~ 10^{24} atom/m³) および黒鉛からの炭素 (10^{22} ~ 10^{23} atom/m³) の不純物混入が避けられない。これら不純物の制御と共に今後ともさらに品質安定のための研究や管理技術が必要とされる。図 9 はこの両方法による国産 Si の直径推移を示したものであるが、量産性の見地から大直径化も要望されている。

4 Si テクノロジーの影響

4.1 高純度原料と不純物制御

図9 国産 Si 単結晶の最大直径の推移

導線材料として用いられる銅や磁気回路を用いられる純鉄も高純度ほど電気的あるいは磁氣的性質が優れていることは周知の事実である。一方、Si 半導体などでは含まれる不純物濃度によって直接物性が影響を受けるが、前記の銅や鉄ではある程度の純度があればよいのであって、たとえば、99.8%が99.9%になってもほぼ同じような性質を示し、高純度化の意味が異なる。そして、この結果他の電子材料の研究分野にも高純度化を求める流れが生じた。つまり、材料のもつ真の物性を高め、目的として利用する性質がどの程度の不純物まで許容されるか、あるいは、不純物添加により改善されたり、新しい物性が生まれないか、などを旨とする研究が始められた。このような例としてポジスタについて紹介しよう。

1946年頃、日本、米国、ソ連の3か国でそれぞれ独立に強誘電体の BaTiO₃ が見出され、日本においては直ちに高誘電率を利用した小形セラミックコンデンサとして実用化された。BaCO₃ と TiO₂ の粉末を混合して約 1300℃で焼成するが、原料の純度は98%程度で、さらに焼結を容易にするため鉍化剤と称するケイ酸塩などを添加していた。単結晶の育成は融点が高く、活性に富む Ba を含むので困難を極めていた。単結晶の育成には高純度原料が要求されていて、1950年代後半には99.99%以上の原料が得られるようになった。

このような高純度原料を用い、希土類元素 (La, Ce など) で Ba の一部を置換すると、セラミックスの形で半導体化されることが発見された。その置換量は1モル%以下で、多量に入れると再び絶縁物となることも見出された。これは2価の Ba の位置に3価の希土類が入ると、原子価制御により3価と4価の Ti が生じ、いわゆるサーミスタと同様のホッピング伝導による半導体となり、多量に希土類を入れると、結晶粒界に入って絶縁物になることがわかった。

この半導体セラミックスの特徴は、ある温度範囲で

電気抵抗が温度上昇と共に増加することで、その一例を図10に示す⁴⁾。この現象はキュリー温度付近で強誘電体の誘電率が異常に高くなり、このため結晶粒界の電位障壁が高くなることにより生じると説明されている。なお、図示のように、 BaTiO_3 の Ba や Ti を他の適当な元素で置換すると、キュリー温度が上下に移動するので、組成を変えることにより電気抵抗の正の温度係数を示す温度と温度範囲が変えられ、種々の傾斜をもつものが製品化されている。

図10 (Ba-Sr)TiO₃ 系において Sr の量を変えた場合の比抵抗温度特性変化とキュリー点の移動

半導体や絶縁体(誘電体)は温度上昇と共にキャリア数が増加し、電気抵抗は一般に著しく減少する。したがって、何らかの原因で異常電流などが流れ、一たん加熱されて温度上昇を生ずると、放熱が充分でない場合にはますます電流が流れやすくなって加熱され、いわゆる熱暴走を起して機能を失うに至る。しかし、温度上昇と共に電気抵抗が著しく増加すれば、流れる電流を減少させ、加熱を抑制する自己保護作用が生まれる。このような性質をもった材料はポジスタと呼ばれ、半導体電子回路の温度補償素子、バイメタルを用いた温度スイッチに代る無接点スイッチ、温度センサや定温度ヒータとして広く利用されている。

4・2 金属間化合物半導体と圧電セラミックス

BaTiO_3 が発見されてから強誘電性に関する研究が活発になり、 PbTiO_3 が強誘電体、 PbZrO_3 が反強誘電体となることが見出された。図11に示すように PbZrO_3 に僅か PbTiO_3 を固溶させると強誘電体となり、 PbZrO_3 : PbTiO_3 が 55 : 45 付近で斜方晶系から正方

図11 PbZrO_3 - PbTiO_3 系の相図と性質

晶系に相転移することが見出された⁵⁾。しかし、1954年頃にこの相転移近傍(MPB)の組成からなるセラミックスが圧電性に優れていることが指摘され、PZTの名で商品化され(米国クレバイト社)、主要先進国に世界的特許が確立された。当時、圧電セラミックスとして BaTiO_3 系を実用化していた日本では、これに刺激され、新材料開発に熱を入れ、 PbZrO_3 - PbTiO_3 系に第3成分を固溶した圧電セラミックスが商品化された。この第3成分の組成の一例を表Iに示す⁶⁾。

この種の圧電材料として用いられる強誘電体は ABO_3 型のペロブスカイト型結晶構造が注目され、A イオンには Ba, Sr, Pb, B イオンには Ti, Zr, Sn な

表I PZT 3成分系磁器に用いられる第3成分

分子式	第 3 成 分		
	A ²⁺	(B ²⁺)(B ³⁺)	B ⁵⁺ (B ⁶⁺)
A ²⁺ (B _{1/3} ²⁺ B _{2/3} ³⁺)O ₃	Pb	Mg, Co, Zn, Cd, Ni, Mn	Nb
	Pb	Mn, Ni	Sb
A ²⁺ (B _{1/2} ³⁺ B _{1/2} ⁵⁺)O ₃	Pb	Fe, Sb, Y	Nb
A ²⁺ (B _{1/2} ²⁺ B _{1/2} ⁶⁺)O ₃	Pb	Mg, Co, Cd	W
	Pb	Mn	Te

表Ⅱ PZT セラミックの誘電的, 圧電的ならびに弾性的諸定数

PZT 成分比 Zr/Ti	ε_r		k (%)					d [10^{-12}C/N]			SE [$10^{-12}\text{m}^2/\text{N}$]					σ	Q		ρ [g/ cm ³]	T_c [°C]
	ε_{11}^T	ε_{33}^T	k_{31}	k_p	k_{15}	k_{33}	d_{31}	d_{33}	d_{15}	$S_{11}E$	$-S_{12}E$	$-S_{13}E$	$S_{33}E$	$S_{44}E$	Q_m		Q_e			
48/52	663	666	17.0	28.9	40.8	43.5	43.0	110	166	10.8	3.35	3.21	10.9	28.3	0.310	1170	380	7.59	394	
50/50	855	846	23.0	39.7	50.4	54.6	70.0	173	251	12.4	4.06	4.22	13.3	32.8	0.328	950	370	7.55	398	
52/48	1180	730	31.3	52.9	69.4	67.0	93.5	223	494	13.8	4.07	5.80	17.1	48.2	0.295	860	360	7.55	402	
54/46	990	450	28.0	47.0	70.1	62.6	60.2	152	440	11.6	3.33	4.97	14.8	45.0	0.288	680	300	7.62	407	
56/44	840	423	26.7	45.0	65.7	61.9	54.3	142	357	11.0	3.22	4.63	14.0	39.8	0.293	490	190	7.59	411	
58/42	751	397	25.4	42.8	64.6	60.7	48.9	129	325	10.5	3.07	4.12	12.8	37.7	0.292	500	200	7.64	416	
60/40	672	376	23.8	40.0	62.5	58.5	44.2	117	293	10.4	2.96	3.72	12.1	36.9	0.285	600	210	7.60	420	
PbTiO ₃	240	190	6.0	9.6	34.0	48.0	6.8	56	68	7.7	1.7	1.2	8.2	19	0.220	1050	125	7.7	490	
BaTiO ₃	1620	1900	20.8	35.4	46.7	49.3	79.0	191	270	8.55	2.61	2.85	8.93	23.3	0.305	430	200	5.7	120	

どに限定されていた。一方, IV族の Ge や Si を中心とした半導体分野では InP や GaAs あるいは CdS や CdTe などⅢ-V族やⅡ-V族化合物も同じような半導体的性質をもつことが示された。このような事実によって導かれて, AやBイオンについても複数個の異なる元素の組合せが指向され, 複合酸化物の固溶体が生まれたといえる。このように成分組成の拡大によって必然的に多くの組合せについて実験が展開され, 多種多様な特性をもつ圧電セラミックスが1960年代に世に出ることとなった。セラミックス材料の魅力は, その組成の組合せが無限に近くあり, 従来のものにはない機能を有するセラミックスの生まれる可能性にあると思われる。表Ⅱは PZT セラミックスの組成と材料定数を示したものである。

4.3 ホトリソグラフィとエッチング技術

IC の製造は周知のように, Si ウェーハ上に SiO₂ 酸化膜を作り, その上にホトレジストと呼ばれる感光剤を塗り, マスクを通して露光する。露光した部分は架橋などの構造変化を生じ, 適当な溶剤を用いて露光部分あるいは未露光部分のいずれかのレジストを除去し, さらに化学薬品(酸など)で除去した部分の SiO₂ 膜を取り去って窓をあけ, 金属電極を蒸着したり, あるいはイオン注入や熱拡散を利用して不純物濃度を制御する。また, 残した SiO₂ 膜は絶縁膜(MOS ゲート絶縁膜, 層間絶縁膜, パッシベーション膜など)として使用し, これらのプロセスを多数回繰り返して Si 基板に IC を作製している。このようにして現在の微細加工は 3~5 μm のパターン形成が実用化され, 将来に向けてサブミクロン加工技術が開発されている。

Si のエッチング技術の進展と共に, 異方性エッチングの現象が見出された。これは適当なエッチング液に対して, Si のエッチング速度に面方位依存性があるためで, その一例を表Ⅲに示す。SiO₂ 膜はこのエ

表Ⅲ Si の異方性エッチング

エッチング液 (PED)	ピロカチコール	45 gr
	エチレンジアミン	255 gr
	水	122 gr
エッチング速度	(100) 面	1.1 $\mu\text{m}/\text{min}$ (100°C)
	(111) 面	~0 (100°C)
	SiO ₂	8 Å/min (100°C)

図12 異方性エッチングによる Si ダイアフラム

ッチング液にはほとんど侵されないで, Si (100) 面のウェーハを用い, ホトリソグラフィで矩形状の SiO₂ 膜の穴を設けておくと, 図12に示すような加工をすることができる。時間と温度を制御すると薄い Si ダイアフラムが作製できる。また, Si 表面に B を $\sim 7 \times 10^{25}/\text{m}^3$ 以上イオン打込みをしておくと, この部分は上記エッチング液には溶けないで, イオン打込みの条件によってダイアフラムの厚さが制御できる。測定したい圧力や変位をこのダイアフラムに導くとひずみを生じ, 圧抵抗効果によりひずみを生じた部分の電気抵抗が変化する性質を利用して, 圧力センサが開発されている。Si 基板の別の位置に IC を組み込むこともでき, 温度補償や増幅その他の機能をもつモノリシックセンサができる。

また, 図13に示すように, Si ダイアフラムの上に ZnO 膜をスパッタし, ZnO の圧電性を用いると ZnO と Si の複合膜の厚さに関係した機械共振子が作製できる。古くから使用されている水晶振動子は, 研磨に

図13 ZnO 薄膜と Si ダイアフラムの厚みモード複合縦波共振器

よる薄さには限界があり、10 MHz 程度が限度とされている。Si ダイアフラムを利用する振動子は100 MHz 以上のものも可能とされている。

IC チップの小形化と共に水晶振動子と組合 せた 電子腕時計が開発された。図14は使用されている水晶音 振動子の寸法の一例を示す。共振周波数は 32.768 kHz⁽²¹⁵⁾ に設計 され、音さの寸法は共振周波数に影響を及ぼし、またその加工精度によって時刻の正確さがきまる。このため音さの製造には、前述のホトリソ グラフィを用いたエッチング技術も駆使されている。これも Si テクノロジーのおかげであると思われる。

図14 電子腕時計用水晶振動子の寸法例（単位は mm）

4・4 単結晶育成技術と弾性表面波デバイス

通信回路における各種フィルタには古くから水晶振動子が実用されてきた。しかし、電気機械結合係数(圧電性)が小さいためフィルタとしての帯域幅が狭く、音声の伝送にはよいが、テレビなど画像伝送には広帯域を必要とするので困難視されていた。一方、圧電性の大きいセラミックスを用いたフィルタは安価であるので、ラジオ (AM : 455 kHz, FM : 10.7 MHz) など に使用されてきた。前述したように、これらバルクモードを用いた共振は 10 MHz が限度で、テレビ用フィルタ (～58 MHz) の実現は夢とされていた。

1965年頃、図15に示すように、圧電体表面にすだれ状の電極を設けることにより、表面波を能率よく励振させることができ、また伝搬してきた表面波を能率よく電気信号に変換できることが指摘された。⁹⁾ 弾性表面波デバイスの製造は、電極パターンの形成など IC 技

図15 表面波フィルタの構造

術と共通する点が多く、爆発的といつてよい程世界中でこの分野の研究が展開された。テレビの中間周波フィルタは10 μ m 程度のパターン形成で実現できるため、セラミックス、圧電単結晶、ZnO 薄膜などを用いたフィルタが相次いで実用化された。¹⁰⁾

圧電単結晶には LiTaO₃ や LiNbO₃ などが用いられているが、このような酸化物単結晶育成も Si テクノロジーに誘導されたといえる。すなわち、Si 単結晶引上げ技術は単結晶育成装置と温度制御など周辺技術の改善をもたらし、酸化物単結晶引上げを促進したと考えられる。LiTaO₃ は1960年頃、LiNbO₃ は1965年頃から電気光学効果の大きい結晶 (レーザ光の光変調素子など) として注目され、引上法による結晶育成が始められた。¹¹⁾ その後、圧電性を利用する弾性表面波デバイス用結晶として見直され、1977年頃から実用化された。酸化物単結晶としては、Bi₁₂GeO₂₀、Bi₁₂SiO₂₀、Li₃B₄O₉ など大型結晶が引上げられるようになり、各種の機能素子への応用が提案されている。

5 あとがき

Si を中心として展開された半導体デバイスの開発は、オプトエレクトロニクス、メカトロニクスあるいはロボティクスなどの分野を創設したといえる。また、かつては真空管を中心とした電子工学は、Si トランジスタなどの発明により、全く異質の新しいエレクトロニクス時代に発展したが、多くの研究者達は新素材、新機能および新プロセスの開発が、科学技術を飛躍的に発展させ得ると夢を抱くようになった。いささか過熱ぎみの感があるが、材料研究にたずさわる者にとっては活力となっていることは事実である。しかし、Si の歴史をふりかえてみて、トランジスタの発明が必ずしも偶発的に突如としてあらわれたものではなく、地道な努力が実ったものであると強調したい。そして、Si を中心としたテクノロジーが他分野を刺激し、発展を促した功績も大きい。専門分野の異なる技術といえども、常に目を向けていることが重要で、広い知識の集積と技術の組合せの中に新しい開発の芽が存在するといいたい。

(昭和59年5月29日 日本材料学会第33期学術講演会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 城阪俊吉, “エレクトロニクスを中心とした年代別科学技術史”(1984) 日刊工業新聞社.
- 2) 電子通信学会編, “LSI ハンドブック”(1984) オーム社.
- 3) 阿部孝夫, 安部清彦, 応用物理, **51**, 117 (1982).
- 4) O. Saburi, Jour. Phys. Soc. Jap., **14**, 1159 (1959).
- 5) G. Shirane, K. Suzuki and A. Takeda, Jour. Phys. Soc. Jap., **7**, 12 (1952).
- 6) B. Jaffe, R.S. Roth and S. Marzullo, J. Appl. Phys., **25**, 809 (1954).
- 7) 電子材料工業会編, “圧電セラミックスとその応用”(1974) 電波新聞社.
- 8) 西原元久, 日本航空宇宙学会誌, **30**, 9 (1982).
- 9) R. M. White, Appl. Phys. Lett., **7**, 314 (1965).
- 10) 柴山乾夫監修, “弾性表面波工学”(1983) コロナ社.
- 11) A. A. Ballman, Jour. Amer. Cer. Soc., **48**, 112 (1965).